

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

1011 U.S. PTO
09/961395
09/25/01

In re PATENT APPLICATION of
Inventor(s): JAKOB et al.

App'n. No.:	to be	assigned
Series Code	↑	↑ Serial No.

Group Art Unit: to be assigned

Filed: September 25, 2001

Examiner: to be assigned

Title: Granular Sodium Carbonate Obtained by Fluid-Bed Spray
Granulation and a Process for its Production

Atty. Dkt. P 265258	000345 PV
M#	Client Ref

Date: September 25, 2001

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT IN ACCORDANCE WITH THE REQUIREMENTS OF RULE 55

Hon. Asst Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Please accept the enclosed certified copy(ies) of the respective foreign application(s) listed below for which benefit under 35 U.S.C. 119/365 has been previously claimed in the subject application and if not is hereby claimed.

<u>Application No.</u>	<u>Country of Origin</u>	<u>Filed</u>
100 48 514.6	GERMANY	September 29, 2000

Respectfully submitted,

Pillsbury Winthrop LLP
Intellectual Property Group

1600 Tysons Boulevard

McLean, VA 22102
Tel: (703) 905-2000
Atty/Sec: MAS/AMX

By Atty: Michael A. Sanzo	Reg. No. 36912
Sig: <u>Michael A. Sanzo</u>	Fax: (703) 905-2500 Tel: (703) 905-2173



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 48 514.6

Anmeldetag: 29. September 2000

Anmelder/Inhaber: Degussa AG, Düsseldorf/DE

Erstanmelder: Degussa-Hüls Aktiengesellschaft,
Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Natriumpercarbonat-Wirbelschichtgranulat und Ver-
fahren zu seiner Herstellung

IPC: C 01 B 15/10

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 6. August 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Dzierzon

Natriumcarbonat-Wirbelschichtgranulat und Verfahren zu seiner Herstellung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft granulatförmiges Natriumpercarbonat mit niedrigem TAM-Wert (mikrokalorimetrische Bestimmung der Energiefreisetzung bei der Lagerung, bestimmt mittels TAM® Thermal Activity Monitor der Firma Thermometric AB, Järfälla (SE)), insbesondere einem TAM-Wert von unter 8
- 10 $\mu\text{W/g}$, wobei das Natriumpercarbonat-Granulat Korn einen Aufbau aufweist, wie er durch eine Wirbelschicht-Sprühgranulation erhältlich ist, und im Korn ein oder mehrere Stabilisatoren im wesentlichen gleichmäßig verteilt sind. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur
- 15 Herstellung des erfindungsgemäßen granulatförmigen Natriumpercarbonats, wobei eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und wässrige Sodalösung oder Sodasuspension zusammen mit einem oder mehreren Stabilisatoren in eine aus Natriumpercarbonatpartikeln
- 20 gebildete Wirbelschicht eingesprüht werden und gleichzeitig Wasser aus der Wirbelschicht verdampft wird.

- Zur Herstellung von Natriumpercarbonat der allgemeinen Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$, welches als Bleichkomponente in Wasch- und Reinigungsmitteln Anwendung findet, finden
- 25 insbesondere Kristallisationsverfahren und sogenannte Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren in technischem Maßstab Anwendung. Bei den Kristallisationsverfahren, beispielhaft wird auf das US-Patent 4,146,571 verwiesen, werden Wasserstoffperoxid und Soda in einer Kochsalz
- 30 enthaltenden Mutterlauge umgesetzt. Um die Kristallisation zu steuern und die Stabilität des Natriumpercarbonats zu verbessern, werden mit der Wasserstoffperoxidlösung gleichzeitig Magnesiumionen in einer Menge von 0,2 bis 2 Gew.-% eingetragen. Zusätzlich werden dem System 0,5 bis 3

Gew.-% Natriumhexametaphosphat zugeführt. Das so erhaltene Natriumpercarbonat läßt sich per se zwar gut lagern und weist einen niedrigen TAM-Wert auf, die Aktivsauerstoffstabilität des Kristallisats in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen, wie insbesondere Zeolithen, ist aufgrund der sprießigen Oberfläche und des wenig dichten Aufbaus unbefriedigend. Die Lagerstabilität von durch ein Kristallisationsverfahren erzeugtem Natriumpercarbonat in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen läßt sich zwar durch Umhüllen des Natriumpercarbonatkorns mit stabilisierend wirkenden Komponenten, wie Natriumsulfat und anderen hydratbildenden Stoffen, zwar verbessern, jedoch werden die heute an ein solches Produkt gestellten Anforderungen oft nicht mehr ausreichend erfüllt.

Gemäß dem in der DE-PS 26 44 147 beschriebenen Kristallisationsverfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat wird außer einem Magnesiumsalz und Natriumhexametaphosphat zusätzlich Wasserglas mitverwendet: Die Verunreinigungen der Mutterlauge aus der Kristallisation werden bei der Ausfällung von Magnesiumsilikat an diesem adsorbiert und durch Filtration von der Mutterlauge vor deren Wiederverwendung abgetrennt. Die zuvor genannten Nachteile bleiben aber weiterhin bestehen.

Bei den Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren werden im wesentlichen kugelförmige dichte Natriumpercarbonatpartikel mit herstellungsbedingt schalenförmigem Aufbau und höherer Lagerstabilität als ein durch Kristallisation gewonnenes Produkt erhalten. Zur Durchführung des Verfahrens werden eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wässrige Sodalösung oder gegebenenfalls auch Sodasuspension in eine Wirbelschicht gesprüht, welche Natriumpercarbonatpartikel enthält, deren Durchmesser kleiner ist als derjenige der herzustellenden Partikel. Während des Einsprühens der in

wässrigem Medium befindlichen Reaktionspartner wird Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft.

Im Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren gemäß DE-OS
5 27 33 935 werden die Wasserstoffperoxidlösung und
Sodalösung unmittelbar vor dem Versprühen gemischt. Um eine vorzeitige Kristallisation innerhalb der Düse zu vermeiden, muß ein kondensiertes Alkalimetall- oder Ammonium-Phosphat zugesetzt werden. Zusätzlich können der
10 Wasserstoffperoxidlösung Stabilisatoren, wie
Magnesiumsulfat, und/oder der Natriumcarbonatlösung
Natriumsilikat zugesetzt werden. Die Zugabe der zuvor
genannten Stabilisatoren wird jedoch als nicht notwendig
erachtet. Die im Ausführungsbeispiel genannte Menge
15 Magnesiumsulfat führt zu einem Magnesiumgehalt im
Natriumpercarbonat von über 1 g pro kg.

In dem Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren zur
Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat gemäß
DE-PS 43 29 205 wird das Erfordernis des Einsatzes eines
20 kondensierten Phosphats dadurch vermieden, dass eine
speziell ausgeformte Dreistoffdüse mit externer Mischung
der die Reaktionspartner enthaltenen Lösungen verwendet
wird. Auch gemäß diesem Verfahren können den zu
versprühenden Lösungen stabilitätserhöhende Additive, wie
25 Magnesiumsalze, Wasserglas, Komplexbildner, Stannate und
Dipicolinsäure zugesetzt werden. Diesem Dokument läßt sich
keine Anregung über die Einsatzmenge der Additive, über die
stoffliche Auswahl der Komplexbildner sowie über mögliche
Kombinationen unterschiedlicher Stabilisatoren entnehmen.

30 Aus Gründen der Handhabungssicherheit, insbesondere einer
erhöhten Sicherheit bei der Lagerung von Natriumpercarbonat
in einem Silo, wird heute zunehmend Natriumpercarbonat mit
einer weiter verbesserten Lagerfähigkeit, entsprechend
einem gegenüber bisher weiter reduzierten TAM-Wert,
35 verlangt. Der TAM-Wert von Natriumpercarbonat läßt sich

zwar in gewissem Umfang durch eine Umhüllung des Natriumpercarbonats mit einem inertisierenden Material verbessern, also erniedrigen, der damit erzielbare Effekt ist in vielen Fällen jedoch noch nicht ausreichend. Im
5 Verfahren gemäß DE-OS 27 33 935 wird unter Einsatz der beispielhaft genannten Menge eines kondensierten Phosphats und Magnesiumsulfats zwar ein niedriger TAM-Wert erhalten, jedoch ist die Einsatzmenge an Stabilisatoren sehr hoch.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, ein
10 weiteres Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation aufzuzeigen, womit granulatförmiges Natriumpercarbonat mit möglichst niedrigem TAM-Wert unter Einsatz möglichst geringer Mengen eines oder mehrerer Stabilisatoren
15 erhältlich ist. Gemäß einer weiteren Aufgabe sollte bei möglichst guter Stabilisierung, also niedrigem TAM-Wert, gleichzeitig die Lösegeschwindigkeit des Natriumpercarbonats nicht vermindert, sondern eher erhöht werden.

20 Diese und weitere Aufgaben, wie sie sich aus der weiteren Beschreibung herleiten, werden durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Gefunden wurde demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-
25 Sprühgranulation, wobei eine wässrige Natriumcarbonatlösung oder -suspension und eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Anwesenheit mindestens eines stabilitätserhöhenden Additivs in eine Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wirbelschicht eingesprüht und gleichzeitig Wasser bei einer
30 Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man als Additiv eine Magnesiumverbindung in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm Mg^{2+} und/oder einen Chelatkomplexbildner aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren,
35 Aminophosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren,

Hydroxyphosphonsäuren sowie der Alkalimetall-, Ammonium- oder Magnesiumsalze, der genannten Säuren in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm einsetzt, wobei sich die jeweilige Einsatzmenge auf das herzustellende Natriumpercarbonat bezieht und eine Kombination aus einem Magnesiumsalz und einem kondensierten Phosphat ausgenommen ist. Die Unteransprüche richten sich auf bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Unter den als Stabilisator einzusetzenden Magnesiumverbindungen werden wasserlösliche Verbindungen bevorzugt, beispielsweise Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid und Magnesiumacetat. Besonders zweckmäßig ist es, Magnesiumsalze von Chelatkomplexbildnern aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren und Hydroxyphosphonsäuren zu verwenden. Derartige Salze wirken aufgrund ihres Magnesiumgehalts als auch Komplexbildnergehalts synergistisch. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden Magnesiumverbindungen in einer Menge entsprechend 100 bis 1000 ppm (ppm = parts per million) Mg^{2+} und besonders bevorzugt 100 bis 500 und insbesondere 200 bis 250 ppm Mg^{2+} eingesetzt. Zweckmäßigerweise wird die Magnesiumverbindung bei der Durchführung des Verfahrens der zu versprühenden Wasserstoffperoxidlösung zugesetzt.

Unter den erfindungsgemäß einzusetzenden Chelatkomplexbildnern werden Verbindungen aus der Reihe Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Iminodisuccinat, Weinsäure, Gluconsäure, Aminotri(methylen)phosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylen)phosphonsäure, Diethylentriaminpenta(methylen)phosphonsäure, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylentetra(methylen)phosphonsäure und 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und deren wasserlösliche Salze, insbesondere Natrium, Ammonium- und Magnesiumsalze,

eingesetzt. Die Einsatzmenge der Chelatkomplexbildner liegt bevorzugt im Bereich von 100 bis 1.000 ppm, insbesondere 200 bis 1.000 ppm. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungform werden die Chelatkomplexbildner oder deren Salze der zu versprühenden Sodalösung beziehungsweise Sodasuspension zugesetzt.

Zu Stabilisierungszwecken wird der zu versprühenden Sodalösung beziehungsweise Sodasuspension vorzugsweise zusätzlich auch Wasserglas zugesetzt. Üblicherweise wird Wasserglas in einer Menge von etwa 1 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf Natriumpercarbonat, verwendet. Ein Nachteil der Verwendung einer zu großen Menge an Wasserglas ist, dass die Lösegeschwindigkeit des Natriumpercarbonats abnimmt. Um diesen Nachteil zu minimieren, ist die Fachwelt daran interessiert, den SiO_2 -Gehalt auf Werte deutlich unter 1 Gew.-%, bezogen auf Natriumpercarbonat, zu reduzieren. Durch Einsatz eines oder mehrerer der erfindungsgemäß zu verwendenden stabilisierend wirkenden Additive und zusätzlich Wasserglas ist es möglich, den SiO_2 -Gehalt auf Werte um und unter 0,5 Gew.-% SiO_2 , auch 0,1 Gew.-% SiO_2 , zu senken.

Die Maßnahmen zur Durchführung des Wirbelschicht-sprühgranulationsverfahren zur Herstellung von Natriumpercarbonat sind der Fachwelt bekannt - beispielhaft wird auf die DE-OS 27 33 935 und DE-OS 43 29 205 verwiesen, deren Offenbarungsinhalt in die Beschreibung einbezogen wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden eine 30 bis 75 gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung und eine 20 bis 60 gew.-%ige, bevorzugt 30 bis 50 gew.-%ige Sodalösung beziehungsweise Sodasuspension in eine Wirbelschicht, welche Natriumpercarbonatpartikel enthält, eingesprüht. Mindestens eine dieser Lösungen oder die Suspension enthält mindestens ein erfindungsgemäß einzusetzendes stabilisierendes Additiv in wirksamer

- Konzentration; bevorzugt wird eine synergistisch wirksame Stabilisatorkombination eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die beiden Lösungen oder Lösung und Suspension unter Verwendung einer Dreistoff- oder Vierstoff-Zerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen, in die Wirbelschicht eingesprüht. Die genannten Düsen umfassen ein Zentralrohr und darum angeordnet zwei oder drei Mantelrohre, wobei das Zentralrohr über die Mantelrohre um 2 bis 10 Zentralrohrradien hinausreicht. Bei der Dreistoffdüse wird die H_2O_2 -Lösung bevorzugt durch das Zentralrohr und die Sodalösung oder Sodasuspension durch ein benachbartes Mantelrohr geleitet; durch das äußere Mantelrohr wird ein Sprühgas zum Versprühen der Lösungen geführt. Bei der Ausführungsform unter Einsatz einer Vierstoff-Zerstäuberdüse wird vorzugsweise durch das dem Zentralrohr benachbarte Mantelrohr sowie durch das äußerste Mantelrohr Sprühgas geführt; durch diese Anordnung werden die beiden Lösungen extern gemischt, und gleichzeitig wird ein Mikroklima aufgebaut. Im Hinblick auf die begrenzte Stabilität von Natriumpercarbonat ist es zweckmäßig, die Temperatur der Wirbelschicht während des Einsprühens der beiden Lösungen beziehungsweise der H_2O_2 -Lösung und Sodasuspension die Temperatur in der Wirbelschicht im Bereich von 50 bis 70 °C zu halten.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Wirbelschicht-Sprühgranulation in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtapparatur mit Keimbildung im Reaktor oder Keimeinschleusung und klassierend wirkendem Austrag des Granulats durchgeführt.
- Um die Lagerbeständigkeit des Natriumpercarbonats in Gegenwart von Waschmittelbestandteilen, wie insbesondere Zeolithen, zu erhöhen, ist es zweckmäßig das erfindungsgemäß erhältliche granulatförmige Natriumpercarbonat im Anschluß an seine Bildung ein oder mehrschichtig zu umhüllen. Es können hierbei die in der

Fachwelt bekannten Verfahren zum Umhüllen von Natriumpercarbonat eingesetzt werden. Bei den Hüllkomponenten handelt es sich überwiegend um Verbindungen, welche selbst Hydrate bilden können, wie

5 Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat, Borate und Perborate. Zusätzlich wird vielfach Wasserglas als Komponente in einer mehrere Komponenten enthaltenden Umhüllung eingesetzt. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei

10 der Umhüllung im wesentlichen um Natriumsulfat und Hydrate desselben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches granulatförmiges Natriumpercarbonat. Die

15 Natriumpercarbonatpartikel sind im wesentlichen kugelförmig und weisen einen schichtförmigen Kornaufbau auf, wie er für eine Wirbelschicht-Sprühgranulation typisch ist. Das Produkt enthält im Korn im wesentlichen gleichmäßig verteilt einen Gehalt an einem Magnesiumsalz in einer Menge

20 im Bereich von 50 bis 2.000 ppm Mg^{2+} , vorzugsweise 100 bis 1000 ppm und insbesondere 200 bis 500 ppm Mg^{2+} , und/oder einen Gehalt an einem oder mehreren Chelatkomplexbildnern, wie sie zuvor offenbart wurden, in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm, insbesondere 200 bis 1.000 ppm, jedoch keine

25 Kombination aus einem Magnesiumsalz und einem kondensierten Phosphat. Die Produkte sind ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie einen TAM-Wert von gleich oder kleiner 8 $\mu W/g$, insbesondere kleiner 7 $\mu W/g$, und besonders bevorzugt etwa 4 bis 6 $\mu W/g$ aufweisen. Die angegebenen TAM-Werte beziehen

30 sich auf eine Messung mittels des Thermo-Activator-Monitors der Firma Thermometrik AB, Spjutvägen 5a, S-175 61 Järfälla; die angegebenen Messwerte sind jene, welche nach 48 h Lagerung bei 40 °C in der Meßküvette gefunden werden. Vorzugsweise enthält das Produkt zusätzlich Wasserglas mit

35 einem SiO_2/Na_2O -Modul von 1 bis 3 in einer Menge im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Durch eine Kombination von Mg^{2+} und

SiO₂ lassen sich auch bei niedriger Einsatzmenge an SiO₂ niedrige TAM-Werte und gleichzeitig kurze Lösezeiten erzielen.

- Die Vorteile der Erfindung liegen darin, dass
- 5 granulatförmiges Natriumpercarbonat mit niedrigem TAM-Wert durch ein bekanntes Wirbelschicht-Sprühgranulationsverfahren durch Einsatz erfindungsgemäßer stabilisierend wirkender Additive und Additivkombinationen erhältlich ist. Durch den niedrigen TAM-Wert ist es möglich,
- 10 Natriumpercarbonat ohne Sicherheitsrisiko in großen Mengen zu lagern. Durch die erfindungsgemäße Auswahl der stabilisierenden Additive ist es zusätzlich möglich, Produkte bereitzustellen, welche sich rascher auflösen als viele handelsübliche Produkte mit einem Kieselsäuregehalt
- 15 um 1 Gew.-%. Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Erfindung.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

- 20 In einer Laborapparatur zur Wirbelschicht-Sprühgranulation mit Vorrichtungen zur Staubrückführung und Keimeinschleusung sowie einem klassierend wirkenden Austrag wurden nach dem Fluidisieren von vorgelegtem Natriumpercarbonat mittels einer Dreistoff-Zerstäuberdüse
- 25 eine 43 gew.-%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung und eine 30 gew.-%ige Sodalösung versprüht. Die Sprühraten betrugen: 3,42 kg/h H₂O₂-Lösung und 9,54 kg/h Sodalösung. Als Magnesiumsalz wurde jeweils Magnesiumsulfat verwendet und der H₂O₂-Lösung zugesetzt. Die verwendeten
- 30 Chelatkomplexbildner wurden der Sodalösung zugesetzt. Zur Einstellung des SiO₂-Gehalts im Natriumpercarbonat wurde Wasserglas mit einem Modul im Bereich von 1,8 bis 2 (SiO₂/Na₂O) der zu versprühenden Sodalösung zugesetzt. Den

nachfolgenden Tabellen 1 und 2 sind die Versuche unter Einsatz unterschiedlicher stabilisierender Additive und Additivkombinationen sowie unterschiedlicher Additiv-Einsatzmengen, jeweils bezogen auf das herzustellende Natriumpercarbonat, und die resultierenden TAM-Werte, bestimmt nach 48 h bei 40 °C, zu entnehmen. Aus den Versuchen folgt, dass durch den Einsatz von Magnesiumsulfat der SiO_2 -Gehalt reduziert werden kann, so dass Produkte erhalten werden, welche einen niedrigen TAM-Wert - um 5 $\mu\text{W/g}$ - aufweisen und gleichzeitig auch eine hohe Lösegeschwindigkeit.

Wie die in Tabelle 3 dargestellten Versuche zeigen, nimmt die Lösezeit des Natriumpercarbonats bei konstant niedrigem SiO_2 -Gehalt (hier 0,1 Gew.-%) mit steigender Mg^{2+} -Menge überraschenderweise stark ab.

Durch die Kombination von Magnesium mit einem Chelatkomplexbildner werden nicht nur Produkte mit niedrigem TAM-Wert erhalten, sondern gleichzeitig werden betriebliche Störungen durch Ausfällen unlöslicher Magnesiumsalze vermieden.

Während der erfindungsgemäße Einsatz von Chelatkomplexbildnern zu einer Absenkung des TAM-Werts führt, haben sich andere bekannte Stabilisatoren für Aktivsauerstoffverbindungen, wie Dipicolinsäure als kaum wirksam bezüglich einer Absenkung des TAM-Wertes erwiesen.

Bestimmung der Lösezeit: Die Lösezeit gibt die Zeit an, in der 95 % von 2 g der eingesetzten Natriumperboratprobe pro 1 Wasser bei 15 °C gelöst werden. Gemessen wird diese Zeit über die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Zur Bestimmung wird eine thermostatisierte Meßzelle aus Glas ($D = 90 \text{ mm}$, $H_1 = 150 \text{ mm}$) verwendet. Während der Bestimmung wird mit einem 4 Flügel-Rührer mit 340 ± 5 Umdrehungen pro Minute gerührt.

Tabelle 1: TAM-Werte (40 °C / 48 h) in Abhängigkeit von der Menge (ppm) Mg²⁺ und/oder SiO₂

Beispiel Nr.	Mg ²⁺ (ppm)	SiO ₂ (%)	Start O _a (%)	TAM 40 °C/48 h
1 **)	-	0,5	14,1	9,3
2 **)	25	0,5	13,9	8,4
3 **)	-	1,0	14,0	7,6
4	250	0,25	13,9	7,2
5	250	0,5	14,2	5,7
6	250	0,88	14,0	4,9
7	1000	0,5	13,6	3,4
8	480	0,25	13,69	5,7
9	Produkt von Beispiel 6 mit 5 Gew.-% Na ₂ SO ₄ gecoatet		13,3	4,2

**) = nicht erfindungsgemäß

Tabelle 2: TAM-Werte (40 °C / 48 h) in Abhängigkeit von der Art und Menge (ppm) stabilisierender Additive

Beispiel Nr.	Chelatkomplexbildner *); Menge (ppm)	SiO ₂ (%)	Start O _a (%)	TAM 40 °C/48 h
10	ATMP; 1000	0,5	14,2	5,3
11	HEDP; 1000	0,5	13,9	7,3
12	ATMP-Na ₅ ; 1000	0,5	13,85	5,3
13	IDS; 1000	0,5	13,84	6,3
14	Na ₇ -DTPMP; 1000	0,5	13,83	6,1
15	DTPMP; 1000	0,5	13,99	5,0
16	EDTP; 1000	0,5	13,96	5,1
17	EDTA; 1000	0,5	13,64	5,3
18	Gluconsäure; 1000	0,5	13,98	7,2

*) ATMP = Aminotri(methylen)phosphonsäure
Na₅-ATMP = Penta-Na-Salz von ATMP
HEDP = 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure
IDS = Iminodisuccinat
DTPMP = Diethylentriamin-penta(methylen)phosphonsäure
Na₇-DTPMP = Hepta-Na-Salz von DTPMP
EPTMP = Ethylendiamintetra(methylen)phosphonsäure
EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure

Tabelle 3: TAM-Wert und Lösezeit in Abhängigkeit von der Einsatzmenge Mg^{2+} bei gegebenem SiO_2 -Gehalt

Beispiel Nr.	Mg^{2+} (ppm)	SiO_2 (%)	TAM-Wert	Lösezeit (min/g)
19	125	0,1	10,4	1,4
20	250	0,1	9,3	1,1
21	500	0,1	6,3	0,8

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgrannulation, wobei eine wässrige Natriumcarbonatlösung oder -suspension und eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Anwesenheit mindestens eines stabilitätserhöhenden Additivs in eine Natriumpercarbonatpartikel enthaltende Wirbelschicht eingesprüht und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird, dadurch gekennzeichnet, dass man als Additiv eine Magnesiumverbindung in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm Mg^{2+} und/oder einen Chelatkomplexbildner aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren, Phosphonocarbonsäuren, Hydroxyphosphonsäuren sowie Alkalimetall-, Ammonium- oder Magnesiumsalze, der genannten Säuren in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm einsetzt, wobei sich die jeweilige Einsatzmenge auf das herzustellende Natriumpercarbonat bezieht und eine Kombination aus einem Magnesiumsalz und einem kondensierten Phosphat ausgenommen ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wasserlösliche Mg-Verbindung, insbesondere ein Mg-Sulfat, Mg-Acetat oder Mg-Salz eines Chelatkomplexbildners, in einer Menge von 100 bis 1000 ppm Mg^{2+} , insbesondere 200 bis 1000 ppm, einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mg-Verbindung der zu versprühenden wässrigen H_2O_2 -Lösung zusetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man einen Komplexbildner aus der Reihe
Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure,
5 Ethylendiamintetraessigsäure, Iminodisuccinat,
Weinsäure, Gluconsäure, Aminotri(methylen)-
phosphonsäure, Ethylendiamintetra(methylen)-
phosphonsäure, Diethylentriaminpenta(methylen)-
phosphonsäure, Tri-, Tetra-, Penta- und
10 Hexamethylentetra(methylen)phosphonsäure und
1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure oder ein Na-, K-
oder Mg-Salz der genannten Säuren verwendet.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass man einem Komplexbildner in einer Menge im Bereich
von 100 bis 1.000 ppm, insbesondere 200 bis 1.000 ppm,
einsetzt und diesen der H_2O_2 - und/oder Sodalösung oder
-suspension zugibt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass man zusätzlich Wasserglas mit einem SiO_2/Na_2O -
Modul im Bereich von 1 bis 3, insbesondere 1 bis 2, in
einer Menge entsprechend 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere
0,1 bis 0,5 Gew.-% SiO_2 , bezogen auf
25 Natriumpercarbonat, als Stabilisator einsetzt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man eine 30 bis 75 gew.-%ige wässrige H_2O_2 -Lösung
und eine Sodalösung oder -suspension mit einem Na_2CO_3 -
30 Gehalt im Bereich von 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30
bis 50 Gew.-%, wovon mindestens eine der Lösungen oder
die Suspension ein Additiv aus der Reihe der Mg-
Verbindungen und/oder der genannten
Chelatkomplexbildner enthält, unter Verwendung einer
35 Dreistoff- oder Vierstoff-Zerstäuberdüse mit externer

Natriumcarbonat-Wirbelschichtgranulat und Verfahren zu seiner Herstellung

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation mit niedrigem TAM-Wert. Erfindungsgemäß werden bei der Wirbelschicht-Sprühgranulation eine Mg-Verbindung in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm,
- 10 insbesondere 100 bis 1.000 ppm, oder/und ein Komplexbildner aus der Reihe der Hydroxycarbonsäuren, Aminocarbonsäuren, Aminophosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren, Hydroxyphosphonsäuren und deren Alkali-, Ammonium- oder Mg-Salze in einer Menge von 50 bis 2.000 ppm, insbesondere 200
- 15 bis 1.000 ppm, der Soda- und/oder H_2O_2 -Lösung als Stabilisator zugesetzt. Vorzugsweise wird eine Kombination aus einer Mg-Verbindung in einer Menge von 100 bis 1.000 ppm Mg^{2+} Wasserglas in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, eingesetzt, und hierbei
- 20 sind Granulate mit einem TAM-Wert um/unter 6 $\mu W/g$ bei gleichzeitig geringer Lösezeit erhältlich.



Creation date: 11-19-2003
Indexing Officer: TPHAM9 - TIEN PHAM
Team: OIPEBackFileIndexing
Dossier: 09961395

Legal Date: 10-19-2001

No.	Doccode	Number of pages
1	CTMS	1

Total number of pages: 1

Remarks:

Order of re-scan issued on